WO 2005/056629 PCT/EP2004/013990

Syntaktische Polyurethane und deren Verwendung zur Off-Shore-Dämmung

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft syntaktische Polyurethane, erhältlich durch Umsetzung von einer Polyisocyanatkomponente a) mit einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls b1), ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls b2) und ein Kettenverlängerungsmittel b3) umfasst, in Gegenwart von Mikrohohlkugeln c). Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren sowie gedämmte Off-Shore-Rohre als solches, sowie andere im Off-Shore-Bereich eingesetzter Teile und Geräte.

Der Begriff syntaktische Kunststoffe umfasst im allgemeinen Kunststoffe, die Hohlfüllstoffe enthalten. Syntaktische Kunststoffe finden üblicherweise Verwendung als thermische Isolierbeschichtungen, aufgrund ihrer vorteilhaften Druckfestigkeit und Temperaturbeständigkeit bevorzugt im Off-Shore Bereich. Ebenfalls sind Anwendungen als
Brandschutzmaterial und als Schallisolationsmaterial bekannt.

20 WO 87/1070 beschreibt ein Wärmeisolationsmaterial, bestehend aus elastomeren Kunststoff, wie beispielsweise Kautschuk oder Styrolbutadien, als Matrix und Mikrohohlglaskugeln, wobei die Mikrohohlglaskugeln in einer Menge von 40 – 80 Vol.-% eingearbeitet werden.

WO 99/3922, WO 02/72701 und EP-A-896 976 beschreiben syntaktische Polyurethane, die aus Polyurethan und Mikrohohlglaskugeln bestehen und bevorzugt als Isolierbeschichtung für Rohre im Off-Shore Bereich eingesetzt werden. Die Herstellung erfolgt durch Zugabe der Mikrohohlkugeln zu einer der Polyurethansystemkomponenten und anschließender Vermischung der Systemkomponenten.

Um gute Dämmeigenschaften eines Schaumsystems zu erhalten, ist es vorteilhaft, möglichst viele Mikrohohlkugeln in das System einzuarbeiten. Problematisch ist, dass hohe Füllstoffanteile zu Systemkomponenten mit hohen Viskositäten führen, die häufig thixotrop und unter Umständen nicht pumpfähig und schlecht vermischbar sind. Verstärkt wird diese Problematik dadurch, dass im Anwendungsbereich der Polyurethane üblicherweise der gesamte Füllstoffanteil in die Polyolkomponente gegeben werden muss, da die Glashohlkugeln im allgemeinen nicht mit dem Isocyanat verträglich sind, weil durch den Wassergehalt und/oder den Alkalianteil an der Oberfläche von Glas eine Beeinträchtigung der Qualität des Isocyanats erfolgt.

Aufgabe der Erfindung war es, eine Rezeptur für die Herstellung von syntaktischen Polyurethanen bereit zu stellen, die einerseits eine hohe Beladung von Mikrohohlfüll-

30

40

35

stoffen ermöglicht und somit zu einer niedrigen Gesamtdichte führt, und andererseits die zur Off-Shore-Dämmung benötigten Eigenschaften, wie beispielsweise gute Dehnbarkeit und eine Erweichungstemperatur von mehr als 150°C gewährleistet. Des weiteren sollte auch ein hohes Maß an Verarbeitungssicherheit erreicht werden.

5

Die Erfindung konnte gelöst werden, indem ein syntaktisches Polyurethan durch Umsetzung von handelsüblichen Polyisocyanaten mit einer speziellen Polyolrezeptur hergestellt wurde.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein syntaktisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung von
  - a) einer Polyisocyanatkomponente mit
  - b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
- b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls undb3) ein Kettenverlängerungsmittel

umfasst, in Gegenwart von

- c) Mikrohohlkugeln.
- 20 Unter dem Begriff Mikrohohlkugel c) sind im Rahmen dieser Erfindung organische und mineralische Hohlkugeln zu verstehen. Als organische Hohlkugeln können beispielsweise Kunststoffhohlkugeln, z.B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyurethan, Polystyrol oder einem Gemisch daraus, eingesetzt werden. Die mineralischen Hohlkugeln können beispielsweise Ton, Aluminiumsilikat, Glas oder Gemische daraus enthalten.

25

Die Hohlkugeln können im Inneren ein Vakuum oder Teilvakuum aufweisen oder mit Luft, Inertgasen, beispielsweise Stickstoff, Helium oder Argon, oder Reaktivgasen, beispielsweise Sauerstoff, gefüllt sein.

- Üblicherweises weisen die organischen oder mineralischen Hohlkugeln einen Durchmesser von 1 bis 1000 μm, bevorzugt von 5 bis 200 μm auf. Üblicherweises weisen die organischen oder mineralischen Hohlkugeln eine Schüttdichte von 0,1 bis 0,4 g/cm³ auf. Sie besitzen im allgemeinen eine Wärmeleitfähigkeit von 0,03 bis 0,12 W/mK.
- 35 Bevorzugt werden als Mikrohohlkugeln Mikroglashohlkugeln verwendet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die Mikroglashohlkugeln eine hydrostatische Druckfestigkeit von mindestens 20 bar auf. Beispielsweise können als Mikrohohlglaskugeln 3M Scotchlite® Glass Bubbles verwendet werden.
- Die Mikrohohlkugeln werden im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 50, mehr bevorzugt von 5 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt

von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des resultierenden syntaktischen Polyurethans, zugegeben.

Für die Komponenten a) und b) gilt folgendes:

5

10

Die verwendeten Polyisocyanate a) umfassen die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und insbesondere aromatischen Di- und/oder Polyisocyanate. Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und insbesondere Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI). Die Isocyanate können auch modifiziert sein, beispielsweise durch Einbau von Uretdion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und insbesondere Urethangruppen.

Die in der Polyolkomponente b) verwendeten Polyetherpolyole werden nach literaturbekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren oder mit Hilfe von Doppelmetallcyanidkatalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis
4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können
einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei insbesondere das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird ("EO-cap"), so dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Alkylenoxid nur 1,2-Propylenoxid verwendet.

Als Startermolekül kommen bevorzugt Alkohole, Amine oder Alkanolamine in Betracht.

30

40

25

Es ist erfindungswesentlich, dass die Polyolkomponente b) die Bestandteile

- b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
- b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
- b3) ein Kettenverlängerungsmittel
- 35 umfasst.

Als difunktionelle Startermoleküle zu Herstellung des Bestandteils b1) kann beispielsweise Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 oder Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt wird Diethylenglykol oder Dipropylenglykol verwendet.

Im allgemeinen wird die Alkoxylierung des Bestandteils b1) derart ausgeführt, dass der Bestandteil b1) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 g/mol bis 3500 g/mol, bevorzugt von 600 bis 2500 g/mol, besonders bevorzugt von 800 bis 1500 g/mol aufweist.

5

15

20

25

30

Als trifunktionelle Startermoleküle zu Herstellung des Bestandteils b2) werden bevorzugt Glycerin, Trimethylolpropan oder Gemische davon verwendet.

Im allgemeinen wird die Alkoxylierung des Bestandteils b2) derart ausgeführt, dass der Bestandteil b2) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 g/mol bis 8000 g/mol aufweist.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Polyolbestandteil b2) die Bestandteile b2-1) und b2-2), wobei es sich jeweils um ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls handelt, jedoch mit unterschiedlichen Molekulargewicht.

Der Bestandteil b2-1) umfasst ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 g/mol bis 3500 g/mol, bevorzugt von 1000 bis 3200 g/mol, besonders bevorzugt von 1500 bis 3000 g/mol, insbesondere von 1800 bis 2900 g/mol.

Der Bestandteil b2-2) umfasst ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 3500 g/mol bis 8000 g/mol, bevorzugt von 3700 bis 7000 g/mol, besonders bevorzugt von 4000 g/mol bis 6000 g/mol.

Die Polyolkomponente b) enthält ferner als Bestandteil b3) ein Kettenverlängerungsmittel. Unter Kettenverlängerungsmittel versteht man im allgemeinen verzweigte oder unverzweigte Alkohole oder Amine, bevorzugt 2-wertige Alkohole, mit einem Molekulargewicht von weniger als 400 g/mol, bevorzugt weniger als 300 g/mol, insbesondere von 60 bis 250 g/mol. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol. Bevorzugt verwendet wird Dipropylenglykol.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyolkomponente b) als zusätzlichen Bestandteil b4) ein Polyetherpolyol auf Basis eines vier- oder höherfunktionellen Startermoleküls. Bevorzugt verwendet werden 4- bis 6-funktionelle Startermoleküle. Beispiele für geeignete Startermoleküle sind Pentaerythrit, Sorbitol und Saccharose.
- In einer bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) (d.h. die Bestandteile b1), b2), gegebenenfalls in Form von b2-1) und b2-2), b3) und gegebenenfalls b4)) so gewählt, dass die Polyolkomponente b) eine

Viskosität von weniger als 500 mPas bei 25°C, bevorzugt von 200 bis 400 mPas bei 25°C, gemessen nach DIN 53019, aufweist.

Im allgemeinen werden die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) in folgenden Mengen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt: 5

- in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, b1)
- in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-% und b2)
- in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 7 bis 20 Gew.-%, besonders b3) bevorzugt von 9 bis 18 Gew.-%.

10

15

25

30

35

Sofern Bestandteil b2) in die Bestandteile b2-1) und b2-2) aufgeteilt ist, so werden diese im allgemeinen in folgenden Mengen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), eingesetzt:

- in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonb1) ders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%,
- in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-%, besonb2) ders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%.

Sofern Bestandteil b4) verwendet wird, beträgt im allgemeinen die eingesetzte Menge 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%. 20

Gegebenenfalls können der Polyolkomponente noch Zusatzstoffe zugesetzt werden. Hier seien beispielsweise genannt Katalysatoren (Verbindungen, welche die Reaktion der Isocyanatkomponente mit der Polyolkomponente beschleunigen), oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzstabilisatoren, Oxidationsschutzmittel sowie UV-Schutzmittel

Des weiteren kann die Polyolkomponente thixotropierende Additive, wie beispielsweise Laromin® C 260 (Di-methyl-methylen-Bis-Cyclohexylamin) enthalten. Im allgemeinen liegt die eingesetzte Menge dieser Additive zwischen 0,1 und 3 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polyol-Komponente.

Ferner ist es möglich, der Polyolkomponente b) die aus dem Stand der Technik bekannten Treibmittel zuzusetzen. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Isocyanatkomponente und die Polyolkomponente kein physikalisches und kein chemisches Treibmittel enthält. Ferner ist bevorzugt, dass diesen Komponenten kein Wasser zugesetzt wird. Somit enthalten die Komponenten a) und b) besonders bevorzugt kein Treibmittel, abgesehen von Restwasser, welches in technisch hergestellten Polyolen enthalten ist.

Ferner ist es besonders bevorzugt, wenn der Restwassergehalt durch Zusatz von 40 Wasserfängern reduziert wird. Als Wasserfänger sind beispielsweise Zeolithe geeignet. Die Wasserfänger werden beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), eingesetzt.

Neben den erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen ist ferner Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen durch Umsetzung von

- a) einer Polyisocyanatkomponente mit
- b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
- b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
- 10 b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
  - b3) ein Kettenverlängerungsmittel umfasst, in Gegenwart von
  - c) Mikrohohlkugeln.

30

35

15 Für die verwendeten Komponenten a) bis c) wird hier auf vorstehende Ausführungen verwiesen. Ebenso gilt dies für die vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe.

Zur Herstellung der Polyurethane werden die Polyisocyanate a) Polyolkomponente b) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponente b) 1:0,5 bis 1:3,50 (entsprechend einem Isocyanatindex von 50 bis 350), vorzugsweise 1:0,85 bis 1:1,30 und besonders bevorzugt von 1:0,9 bis 1:1,15 beträgt.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C, bevorzugt 15 bis 60 °C gemischt und zur Reaktion gebracht. Die Vermischung kann mit den üblichen PUR-Verarbeitungsmaschinen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Vermischung durch Niederdruckmaschinen oder Hochdruckmaschinen.

Die Einarbeitung der Mikrohohlkugeln c) in die PUR-Komponenten erfolgt nach aus dem Stand der Technik bekannten Methoden. Es ist möglich, die Mikrohohlkugeln vor der Umsetzung mindestens einer der Komponenten a) oder b) zuzugeben und/oder die Mikrohohlkugeln unmittelbar nach Umsetzung der Komponenten a) und b) dem noch reagierenden Umsetzungsgemisch zuzugeben. Beispiele für geeignete Vermischungsverfahren sind in WO 94/20286, WO 02/102887 und WO 02/072701 beschrieben. Bevorzugt wird nach der Mischtopfmethode gemäß WO 02/102887 verfahren.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethane zur Dämmung von Off-Shore-Rohren oder zur Herstellung von Muffen für Off-Shore-Rohre, sowie zur Herstellung oder Beschichtung anderer Teile

20

25

35

und Geräte im Bereich Off-Shore. Beispiele für andere Teile und Geräte im Bereich Off-Shore sind Bohrlochanschlüssen, Rohrsammler, Pumpen und Bojen.

Unter Off-Shore Rohr wird im Rahmen dieser Erfindung ein Rohr verstanden, welches zur Förderung von Öl und Gas dient. Das Öl/ Gas strömt im allgemeinen hierin vom Meeresboden auf Plattformen, in Schiffe/ Tanker oder auch direkt an Land.

Unter Muffen sind die Verbindungen von zwei Rohren oder Rohrteilen zu verstehen.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus
  - (i) einem innerem Rohr daran haftend angebracht
  - (ii) eine Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethanen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Schicht aus erfindungsgemäßen syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm, bevorzugt 10 bis 170 mm, besonders bevorzugt 15 bis 150 mm auf.

Es ist weiterhin möglich, dass auf der Schicht aus erfindungsgemäßen Polyurethan eine weitere Schicht, z.B. eine Deckschicht aus einem Thermoplasten, angebracht ist. Bevorzugt ist jedoch, dass bei den erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohre auf der Schicht (ii) aus syntaktischem Polyurethan keine weitere Schicht mehr angebracht ist.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren (auch als Rotationsgießverfahren bezeichnet) zur Herstellung von erfindungsgemäßen Off-Shore-Rohren, umfassend die Schritte

- 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
- 2) Rotieren des zu beschichteten Rohres in axialer Richtung,
- 3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

Im allgemeinen erfolgt in Schritt 3) das Aufbringen des Reaktionsgemisches durch Aufgießen auf das sich drehende Rohr. Sei dem Reaktionsgemisch handelt es sich um ein Polyurethangemisch, das durch Vermischen der Komponenten a), b) und c) mittels herkömmlicher Mischvorrichtungen, z.B. Niederdruckmischkopf, erhalten wurde. Der Vorschub des Mischkopfs oder des Rohres wird im allgemeinen so eingestellt, dass bei konstantem Ausstoß die gewünschte Dicke der syntaktischen Polyurethanschicht erreicht wird.

5

20

30

35

### Patentansprüche

- Syntaktisches Polyurethan, erhältlich durch Umsetzung von
  - a) einer Polyisocyanatkomponente mit
  - b) einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
     b1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
     b2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
     b3) ein Kettenverlängerungsmittel
- 10 umfasst, in Gegenwart von
  - c) Mikrohohlkugeln.
  - 2. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyolbestandteil b2) die Bestandteile
- b2-1) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol bis 3500 g/mol und
  - b2-2) ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls mit einem mittleren Molekulargewicht von mehr als 3500 g/mol bis 8000 g/mol umfasst.
  - 3. Syntaktisches Polyurethan nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente b) zusätzlich einen Bestandteil
    - b4) ein Polyetherpolyol auf Basis eines vier- oder h\u00f6herfunktionellen Startermolek\u00fcls
- 25 enthält.
  - 4. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Bestandteile der Polyolkomponente b) so gewählt werden, dass die Polyolkomponente b) eine Viskosität von weniger als 500 mPas bei 25 °C, gemessen nach DIN 53019, aufweist.
  - 5. Syntaktisches Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten
    - b1) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%,
  - b2) in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-% und
    - b3) in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyolkomponente b), vorhanden sind.

- 6. Verfahren zur Herstellung von syntaktischen Polyurethanen durch Umsetzung von
  - a) einer Polyisocyanatkomponente mit
  - einer Polyolkomponente, wobei die Polyolkomponente b) die Bestandteile
     ein Polyetherpolyol auf Basis eines difunktionellen Startermoleküls,
     ein Polyetherpolyol auf Basis eines trifunktionellen Startermoleküls und
     ein Kettenverlängerungsmittel

umfasst, in Gegenwart von

c) Mikrohohlkugeln.

10

5

- 7. Verwendung von syntaktischen Polyurethanen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Dämmung von Off-Shore-Rohren
- 8. Off-Shore-Rohr, aufgebaut aus

15

25

- (i) einem innerem Rohr, daran haftend angebracht
- (ii) eine Schicht aus syntaktischen Polyurethanen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 9. Off-Shore-Rohr nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (ii) aus syntaktischen Polyurethan eine Dicke von 5 bis 200 mm aufweist.
  - 10. Verfahren zur Herstellung von Off-Shore-Rohren nach Anspruch 8 oder 9, umfassend die Schritte
    - 1) Bereitstellen eines inneren Rohres, das mit syntaktischen Polyurethan beschichtet werden soll,
    - 2) Rotieren des zu beschichteten Rohres
    - 3) Aufbringen eines nicht ausreagierten Reaktionsgemisches zur Herstellung der Schicht aus syntaktischen Polyurethan, enthaltend die Komponenten a), b) und c), auf das rotierende Rohr.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter | Application No PCT/EP2004/013990

A. CLASSI IPC 7	IFICATION OF SUBJECT MATTER C08G18/48 C08G18/66 C08J9/32	2						
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	nation and IDC						
<del></del>	SEARCHED	anon and IPO						
	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C08G-C08J}$	ion symbols)						
Documenta	tion searched other than minimum docume ritation to the extent that s	such documents are included. In the fields se	arched					
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used	)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ								
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		<del></del>					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	levant passages	Relevant to claim No.					
Ρ,Χ	EP 1 431 323 A (BASF AKTIENGESELL 23 June 2004 (2004-06-23) paragraph '0003!; examples 1,2	LSCHAFT)	1–10					
Х	DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 7 January 1999 (1999-01-07) example 7	3	1,3-6					
Х	US 5 260 343 A (HARRISON ET AL) 9 November 1993 (1993-11-09) table 2		1,4-6					
Furth	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	n annex.					
"A" docume consid "E" earlier of filling d "L" docume which citation "O" docume other n	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another no or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	<ul> <li>"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered to involve an inventive step with one or moments, such combination being obviouin the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent</li> </ul>	the application but early underlying the claimed invention be considered to cument is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docuus to a person skilled					
	actual completion of the international search	<del></del>						
ł	7 March 2005	Date of mailing of the international sear	rch report					
Name and n	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer						
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Lanz, S						

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter al Application No
PCT/EP2004/013990

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1431323	Α	23-06-2004	DE EP US	10259267 A 1431323 A 2004127672 A	$\bar{1}$	01-07-2004 23-06-2004 01-07-2004
DE 19728792	A1	07-01-1999	NONE			
US 5260343	Α	09-11-1993	CA GB	2107416 A 2273938 A		05-07-1994 06-07-1994

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter

ales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013990 a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08G18/48 C08G18/66 C08J9/32 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J IPK 7 C08G Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsulti erte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anspruch Nr. Kategorie\* P,X EP 1 431 323 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1 - 1023. Juni 2004 (2004-06-23) Absatz '0003!; Beispiele 1,2 DE 197 28 792 A1 (BAYER AG, 51373 1,3-6X LEVERKUSEN, DE) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Beispiel 7 X US 5 260 343 A (HARRISON ET AL) 1,4-69. November 1993 (1993-11-09) Tabelle 2 Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie lχ "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Effektives und Nicht Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentilchung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine m\u00e4ndliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Ver\u00f6fentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priorit\u00e4statum ver\u00f6fentlicht worden ist \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 18/04/2005 17. März 2005 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016 Lanz, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter ales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1431323	A	23-06-2004	DE EP US	10259267 A1 1431323 A1 2004127672 A1	01-07-2004 23-06-2004 01-07-2004
DE 19728792	A1	07-01-1999	KEI	NE	
US 5260343	Α	09-11-1993	CA GB	2107416 A1 2273938 A	05-07-1994 06-07-1994